

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 14 AUG 2000

WIPO

PCT



*Handwritten mark: a stylized 'X' or 'Z' with a vertical line through it.*

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

*Handwritten:* EP 00/06507

*Handwritten:* EU

**Aktenzeichen:** 199 35 914.8  
**Anmeldetag:** 30. Juli 1999  
**Anmelder/Inhaber:** Süd-Chemie AG, München/DE  
**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren  
durch Säureaktivierung  
**IPC:** B 01 J, C 07 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Anmeldung.

München, den 9. Juni 2000  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

*Handwritten signature: Seiler*

**Seiler**

Dipl.-Ing. R. SPLANEMANN°  
Dipl.-Chem. Dr. B. REITZNER°  
Dipl.-Ing. K. BARONETZKY°  
Dr. M. WESTENDORP, M.phil. (Cantab)

Firma  
Süd-Chemie AG  
Lenbachplatz 6

80333 München

80331 MÜNCHEN 30. Juli 1999  
TAL 13  
TELEFON: (089) 22 62 07  
TELEFAX: (089) 29 76 92

UNSERE AKTE: 4465-I-19.315

IHR ZEICHEN:

## Patentanmeldung

### Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren durch Säureaktivierung

#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren durch Säureaktivierung von Schichtsilicaten und Modifizierung mit katalytisch wirksamen Metallionen.

Katalysatoren auf der Basis von Schichtsilicaten, z. B. von Tonen, werden in vielen technischen Reaktionen eingesetzt. Natürlich vorkommende Tone, wie z.B. Montmorillonit, Kaolin oder Attapulgit, weisen aber zum Teil zu geringe Aktivitäten auf. Aus diesem Grund werden die Tone zur Herstellung von Katalysatoren oft durch Behandeln mit Säure aktiviert. Dabei kann auf der einen Seite die reine Belegung mit z.B. Schwefelsäure und zum anderen die Aktivierung durch eine Extraktion des Rohtons mit Säure, meist Schwefel- oder Salzsäure, erfolgen.

So wird nach der US-A-3,452,056 ein säurebelegter Montmorillonit-Katalysator (KSF/0) zur Alkylierung von Diphenylamin verwendet. Nach der US-A-5,672,752 wird für dieselbe Reaktion

ein säureextrahierter Montmorillonit verwendet. Katalysatoren dieses Typs sind unter der Handelsbezeichnung Retrol<sup>®</sup>, Fulcat<sup>®</sup> und K10 erhältlich. Nach der US-A-5,043,511 werden als Ersatz von korrosiven Homogenkatalysatoren, wie z.B.  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{BCl}_3$ , heterogene Katalysatoren eingesetzt, die durch Coextrusion von Tonen mit zwei verschiedenen Metallsalzen und thermischer Behandlung bei Temperaturen von  $300^\circ\text{C}$  bis  $800^\circ\text{C}$  hergestellt werden. Derart hergestellte Produkte werden als Katalysatoren für die Alkylierung von z.B. Benzol mit Olefinen verwendet.

Aber auch diese modifizierten Tone weisen Nachteile auf, wie z.B. eine rasche Deaktivierung oder ein aufwendiges Herstellungsverfahren, und es fehlte nicht an Bemühungen, diese zu eliminieren. So berichtet die US-A-2,464,127 von einem zweistufigen Verfahren mit dem Ziel, im Endprodukt der Säureaktivierung von Montmorillonit möglichst geringe Mengen Eisen zu erhalten. Nach der US-A-2,574,895 wird ein Teil der bei der Säurebehandlung extrahierten Salze wieder auf das montmorillonithaltige Material aufgefällt, wobei aber reduzierende Reagentien verwendet werden, die verhindern sollen, daß im Fällprozeß Eisen niedergeschlagen wird. Beiden Anmeldungen gemein ist das Bemühen, die Standzeit der resultierenden Katalysatoren durch eine verminderte Koksbildung zu erhöhen.

Die DE-A-1 271 682 beschreibt ein Verfahren zur Aktivierung von Montmorilloniten durch Säureextraktion in Anwesenheit von inerten organischen flüssigen Verbindungen. Zur Säureaktivierung werden starke Säuren, wie z.B. Salz- oder Schwefelsäure verwendet. Durch die Anwesenheit der organischen Bestandteile während des Säureaufschlusses des Tones werden die Netzebenenabstände des resultierenden Montmorillonit-Katalysators vergrößert, wodurch mehr Katalysezentren für das Substrat zugänglich werden. Die Katalysatoren nach der DE-A-1 271 682 werden zur Alkylierung von phenolischen Verbindungen eingesetzt.

Andere Wege der Aktivierung beschreibt die EP-A-352 878. Hierbei wird ein unbehandelter Ton durch Imprägnieren mit z.B. Zink-, Kupfer- oder Nickelsalzen belegt. Dabei werden organische Lösungen der Metallsalze verwendet; das Lösungsmittel wird nach der Imprägnierung destillativ entfernt. Nach der EP-A-144 219 und der EP-A-031 252 werden Rohtone durch eine ähnliche Imprägnierungstechnik bzw. durch einen Ionenaustausch aktiviert. Beim Ionenaustausch werden die natürlichen Interkalat-Kationen der Mineralien, hauptsächlich Natrium, Calcium und Magnesium, gegen katalytisch aktive Metalle substituiert. Nachteilig bei diesen Verfahren ist jedoch, daß die derart hergestellten Katalysatoren ein zu geringes Porenvolumen besitzen. Dies bedeutet somit, daß den Substraten nur die äußere Oberfläche zugänglich ist. Die überwiegenden inneren Oberflächen der Katalysatoren sind aber nicht zugänglich, wodurch ein großer Teil an möglicher Aktivität ungenutzt bleibt.

Um diesen Nachteil zu überwinden, beschreibt Laszlo in Helvetica Chimica Acta 70 (1987) 577 die nachträgliche Metallionenaktivierung von bereits säureaktivierten Montmorilloniten. So wird der kommerziell erhältliche, porenreiche Katalysator K10, der durch Säureaktivierung von Bentonit hergestellt wird, durch Ionenaustausch mit verschiedenen Metallsalzen modifiziert. Dazu wird das als Pulver in einer methanolischen Slurry vorliegende K10 mit Lösungen der Metallsalze für mehrere Stunden behandelt. Die Menge der verwendeten Metallionen ist so berechnet, daß diese in etwa 30- bis 40-fachem Überschuß, bezogen auf die Ionenumtauschfähigkeit des K10, vorliegen. Dann wird das Gemisch durch Filtration getrennt und der Katalysator salzfrei gewaschen und anschließend getrocknet. Besonders gute Effekte werden durch einen Ionenaustausch mit Aluminium- und Titan-Salzen erreicht, ein Austausch mit Eisensalzen führt nur in wenigen Fällen zu einer verbesserten Reaktivität des Katalysators.

Ein ähnliches Verfahren wird auch von Cativiela in Appl. Cat.

A 123 (1995) 273 angewendet. Cativiela calciniert die Katalysatoren noch zusätzlich bei Temperaturen um 550°C, um die Brönsted-Aktivität herabzusetzen. In dieser Durckschrift werden besonders mit Cer-Salzen gute Aktivitäten erzielt. Der Austausch mit Eisenionen zeigt jedoch keine besonderen Effekte.

Das bei diesen Aktivierungsmethoden angewendete Verfahren hat wenigstens zwei Nachteile. Zum einen besteht der Prozeß aus zwei voneinander unabhängigen Teilprozessen, nämlich die Säureaktivierung von Rohtonen und die anschließende Ionenumtauschreaktion. Zum zweiten muß die Ionenumtauschreaktion bei hohem Ionenüberschuß durchgeführt werden, was zwangsläufig zu hochbelasteten Abwasserströmen führt. Zusätzlich sind die für die Reinigung des Vorprodukts nach der Säureaktivierung und für das Waschen nach dem Ionenaustausch benötigten Waschwassermengen, sehr hoch, so daß dadurch große Mengen Abwasser anfallen.

Die EP-B 284 397 beschreibt ein Verfahren, bei dem der durch Ionenaustausch zu aktivierende Ton in einem vorgeschalteten Schritt mit Lithiumionen ausgetauscht und anschließend thermisch behandelt wird. Mit dem entstehenden Zwischenprodukt wird dann in einem zweiten Verfahrensschritt ein Ionenumtausch durchgeführt. Bevorzugt verwendete Metallionen dafür sind Aluminiumionen; Li-Tone mit eingetauschten Eisenionen zeigen keine verbesserte Aktivität im Vergleich zum Ausgangsmaterial.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, mit Metallionen modifizierte Katalysatoren herzustellen, wobei einfache Verfahrensschritte und geringe Abwasserströme gewährleistet werden sollten.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren durch Säureaktivierung von Schichtsilicaten und Modifizierung mit katalytisch wirksamen Metall-



ionen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Säureaktivierung in Anwesenheit der katalytisch wirksamen Metallionen durchführt und die bei der Säureaktivierung entstehende Lösung zusammen mit der die überschüssigen, katalytisch wirksamen Kationen enthaltenen Restlösung abtrennt.

Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

Überraschenderweise stellte sich dabei heraus, daß bei einer Säureaktivierung von Schichtsilicaten in Anwesenheit der aktivierenden Ionen hochaktive Katalysatoren erhalten werden können. Dabei ist es nicht nötig, die Aktivierung und den Ionenaustausch in getrennten Verfahrensschritten durchzuführen. Völlig unerwartet reichen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren bereits geringe Mengen an katalytisch wirksamen Ionen aus, wodurch die Prozeßkosten, aber auch die Umweltbelastung des Verfahrens auf ein Minimum reduziert werden kann. In bestimmten Fällen, wie z.B. bei der Aktivierung mit Eisen- oder Aluminiumionen, können die derart erhaltenen Ablaugen sogar als Fällungshilfsmittel bei der Reinigung von kommunalen Abwässern eingesetzt werden. Es stellte sich weiterhin heraus, daß die zur Modifikation verwendeten Metallionen in einem besonders hohen Aktivierungsgrad vorliegen, so daß die im Endprodukt vorliegende Metallionenmenge besonders gering gehalten werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Katalysatoren für protonenkatalysierte Reaktionen, insbesondere zur Umsetzung von höheren Olefinen mit aromatischen Hydroxyverbindungen und Aminen, für die Veresterungs- und Dehydratisierungsreaktionen sowie für die Reinigung von Xylol und für lewissäure-katalysierte Reaktionen wie z.B. die Alkylierung von Aromaten.

Die Erfindung ist durch die nachstehenden Beispiele erläutert.

## Beispiel 1

### Vergleichskatalysator

Ein vorgetrockneter bayerischer montmorillonithaltiger Rohton mit einer Ionenumtauschfähigkeit (IUF) von 80 mVal/100g wurde durch Salzsäurebehandlung aufgeschlossen.

Zur Bestimmung der Ionenumtauschfähigkeit (IUF) wird das zu untersuchende Schichtsilicat über einen Zeitraum von 2 Stunden bei 150°C getrocknet. Anschließend wird das getrocknete Material mit einem Überschuß an wäßriger 2N  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung eine Stunde unter Rückfluß zur Reaktion gebracht. Nach einer Standzeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur wird filtriert, worauf der Filterkuchen gewaschen, getrocknet und gemahlen und der  $\text{NH}_4$ -Gehalt im Schichtsilicat durch Stickstoffbestimmung (CHN-Analysator der Fa. Leco) ermittelt wird. Der Anteil und die Art der ausgetauschten Metallionen wird im Filtrat durch ICP-Spektroskopie bestimmt.

Beim Aufschluß wurden 90,3 g des Rohtones mit einem Wassergehalt von 16,9 Gew.-% zusammen mit 250,7g Wasser und 87,5g 30%-iger Salzsäure in einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler 8h bei Siedetemperatur behandelt. Danach wurde die Mutterlauge vom Produkt durch Filtration mittels einer Filternutsche abgetrennt und unter Verwendung von entmineralisiertem Wasser solange gewaschen, bis kein Chlorid mehr im Waschwasser nachweisbar war. Der gewaschene Filterkuchen wurde bei einer Temperatur von 120°C getrocknet und anschließend vermahlen.

Das so erhaltene Produkt besaß eine BET-Oberfläche von 253  $\text{m}^2/\text{g}$  (nach DIN 66131) und ein Porenvolumen von 0,403  $\text{ml/g}$  (bestimmt durch Stickstoffadsorption und Auswertung der Adsorptionsisotherme nach der BJH-Methode - E.P. Barrett et al., J.Am.Chem.Soc. 73 (1951) 373). Die aus der BJH-Ableitung gewonnene Porenverteilungskurve zeigte eine Gauß'sche Vertei-

lung mit einem Maximum bei 5,5 nm. Das Material enthielt unter anderen folgende austauschfähige Metallionen:

Fe <sup>3+</sup>	1,0 mVal/100 g
Al <sup>3+</sup>	11,4 mVal/100 g
Ce <sup>3+</sup>	< 0,1 mVal/100 g

### Beispiel 2

#### Eisenhaltiger Katalysator

Ein bayerischer montmorillonithaltiger Rohton mit einer IUF von 92 mVal/100g wurde analog zu Beispiel 1 aktiviert. Zusätzlich zu den in Beispiel 1 angegebenen Reagentien wurde dem Ansatz Eisenchlorid in Form einer konzentrierten FeCl<sub>3</sub>-Lösung zugegeben. Für diesen Ansatz wurden eingesetzt:

Rohton (17,2 Gew.-% H <sub>2</sub> O)	82,8 g
Wasser	250,3 g
HCl (30 %-ig)	50,0 g
FeCl <sub>3</sub> -Lösung (2,5 mol Fe/kg)	6,0 g

Das so erhaltene Produkt besaß eine BET Oberfläche von 290 m<sup>2</sup>/g und ein Porenvolumen von 0,338 ml/g. Das Maximum der Porenverteilungskurve lag bei 4,6 nm. Die Menge der austauschbaren Fe<sup>3+</sup>-Ionen lag bei 2,0 mVal/100 g.

### Beispiel 3

#### Eisenhaltiger Katalysator

Das Beispiel 2 wurde unter Verwendung von 18,0 g FeCl<sub>3</sub>-Lösung wiederholt:



Das derart erhaltene Produkt besaß eine BET Oberfläche von 400 m<sup>2</sup>/g und ein BJH-Porenvolumen von 0,491 ml/g. Das Maximum der Porenverteilungskurve lag bei 4,7nm. Die Menge der austauschbaren Fe<sup>3+</sup>-Ionen lag bei 8,0 mVal/100 g.

#### Beispiel 4

##### Aluminiumhaltiger Katalysator

Das Beispiel 2 wurde unter Verwendung von 7,24 g AlCl<sub>3</sub> \* 6 H<sub>2</sub>O wiederholt.

Das derart erhaltene Produkt besaß eine BET Oberfläche von 315 m<sup>2</sup>/g und ein BJH-Porenvolumen von 0,425 ml/g. Das Maximum der Porenverteilungskurve lag bei 3,3 nm. Das Produkt enthielt 18,0 mVal/100 g austauschbares Al<sup>3+</sup>.

#### Beispiel 5

##### Cerhaltiger Katalysator

Ein montmorillonithaltiger Rohton aus der Türkei wurde auf einen Wassergehalt von etwa 15 Gew.-% getrocknet und vermahlen. Das Material mit einem resultierenden Wassergehalt von 13,1 Gew.-% wurde wie in Beispiel 1 beschrieben, aktiviert, wobei das Reaktionsgemisch mit Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> \* 6 H<sub>2</sub>O angereichert wurde. Für diesen Ansatz wurden eingesetzt:

Rohton (13,1 Gew.-% H <sub>2</sub> O)	86,3 g
Wasser	254,6 g
HCl (30 Gew.-%ig)	62,5 g
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	13,03 g

Die Analyse des Produktes ergab eine BET-Oberfläche von 379 m<sup>2</sup>/g und ein BJH-Porenvolumen von 0,431 ml/g. Das Maximum der Porenverteilungskurve lag bei 3,0 nm, das Produkt enthielt 5,1 mVal/100 g austauschbares Ce<sup>3+</sup>.

### Beispiel 6

#### Umsetzung von Phenol mit Nonen

Das Alkylierungsbeispiel 11 der DE-A-1 271 682 wurde sinngemäß nachgearbeitet. In einem 1-Liter-Dreihalskolben, der mit einem Thermometer, Magnetührwerk und Rückflußkühler ausgestattet war, wurden 252,5 g (2,0 mol) Nonen, 235,3 g (2,5 mol) Phenol und 5,0 g Katalysator aus Beispiel 2 bzw. Beispiel 3 auf 90°C erhitzt. Nach 3 Stunden Reaktionszeit wurde der Katalysator abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Hilfe einer 10 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert. Im Siedebereich von 159°C bis 181°C konnte das Alkylierungsprodukt Nonylphenol gewonnen werden.

Wie aus Tabelle I ersichtlich, werden mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren im Vergleich zum nicht-dotierten Katalysator (Bsp. 1) höhere Ausbeuten erreicht. Der engere Siedebereich für die Fe-modifizierten Katalysatoren weist auf ein einheitlicheres Produktspektrum und somit auf eine höhere Selektivität der Fe-haltigen Katalysatoren hin.

Tabelle I

Alkylierung von Phenol mit Nonen

Katalysator	Produkt Siedebereich	Ausbeute
Bsp. 1	160 - 180°C	35,3 %
Bsp. 2	165 - 175°C	38,7 %
Bsp. 3	173 - 175°C	41,2 %

Beispiel 7

Umsetzung von Diphenylamin mit Nonen

42,5 g (0,25 mol) Diphenylamin wurde in einem 500 ml-Dreihalskolben auf etwa 150°C aufgeheizt und aufgeschmolzen. Zu der Schmelze wurden 5,0 g Katalysator und 44,2 g (0,35 mol) Nonen zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 4 h wurden weitere 41,6 g (0,33 mol) Nonen zugegeben, wobei die Reaktionstemperatur von 150°C beibehalten wurde. Nach einer Reaktionszeit von 8 h wurde das Reaktionsgemisch vom Katalysator durch Filtration abgetrennt. Die Ausbeute an dialkyliertem Diphenylamin wurde infrarotspektroskopisch unter Verwendung der Formel

$$(\%) \text{ Dialkylat} = [\text{Log}(\text{ext@ } 820 \text{ cm}^{-1} / \text{ext@ } 743 \text{ cm}^{-1}) + 1,141] / 0,019;$$

ext@ Extinktion (absorbance) bei der angegebenen Wellenzahl

bestimmt. Hierbei wurde berücksichtigt, daß das Adsorptionsmaximum bei  $820\text{ cm}^{-1}$  mit den dialkylierten Produkten, das Adsorptionsmaximum bei  $743\text{ cm}^{-1}$  mit den monoalkylierten Produkten korrespondiert. Zur Bestimmung der Extinktion wurde das Reaktionsgemisch in einer Schichtdicke von  $0,025\text{ mm}$  vermessen.

Tabelle II gibt die ermittelten Ausbeuten der Reaktion mit verschiedenen Katalysatoren wieder.

Tabelle II

Alkylierung von Diphenylamin mit Nonen

Katalysator	Ausbeute
	Dinonyl-Diphenylamin (%)
Bsp. 1	27
Bsp. 3	40
Bsp. 4	37
Bsp. 5	35

Das Beispiel belegt die verbesserte Aktivität der erfindungsgemäßen Katalysatoren bei der Diphenylaminalkylierung im Vergleich zum Stand der Technik.

### Beispiel 8

#### Veresterung von Essigsäure und Ethanol

72,0 g Essigsäure und 55,2 g Ethanol wurden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Thermometer, Magnetprüher und Rückflußkühler vermischt. Von dem Gemisch wurden etwa 0,5 g entnommen, und der Säuregehalt wurde durch Titration mit 0,1N Natronlauge gegen Phenolphthalein bestimmt. Das Eduktgemisch wurde mittels eines Ölbadcs auf 85°C erhitzt und nach Erreichen der Temperatur mit 1,26 g Katalysator (bezogen auf Trockensubstanz) beaufschlagt. Mit Zugabe des Katalysators wurde eine Stoppuhr in Gang gesetzt, die zur Ermittlung der Reaktionszeit diente. Im 30-Minuten-Rhythmus wurden nun mit einer Pipette je ca. 0,5 bis 1 g Proben gezogen. Die bei der Probenentnahme mitgerissenen geringen Katalysatormengen beeinflussen die Fortführung der Reaktion und die titrimetrische Säuremessung der Probe nicht wesentlich. Tabelle III zeigt die gemessenen Umsätze nach 30 und 60 Minuten Reaktionszeit.



### Tabelle III

#### Veresterung von Ethanol und Essigsäure

	Umsatz nach 30 min (%)	Umsatz nach 60 min (%)
Bsp. 1	10	13
Bsp. 2	20	28
Bsp. 4	27	34

### Beispiel 9

#### Dehydratisierung von Cyclohexanol

250 ml Cyclohexanol wurden zusammen mit 5 g gepulvertem Katalysator nach Beispiel 3 bzw. Beispiel 5 in einem Dreihalskolben mit aufgesetzter Vigraux-Kolumne und Destillationsbrücke zum Sieden gebracht. Die bei der Umsetzung entstehenden Produkte Cyclohexen und Wasser wurden kontinuierlich über die Destillationsbrücke dem Reaktionsraum entzogen. Die kondensierten Mengen an Wasser und Cyclohexen wurden in Abhängigkeit von der Reaktionszeit erfaßt. Nachdem etwa 200 ml Cyclohexanol umgesetzt waren, wurden dem Reaktionsgefäß erneut 250 ml

Substrat zugesetzt. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt, ohne daß eine signifikante Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten war. Die Produktbildungsrate für den Katalysator nach Beispiel 3 betrug 1,9 ml/min für den Katalysator nach Beispiel 5 betrug sie 1,7 ml/min.

Dieses Beispiel belegt die konstant hohe Reaktivität der Katalysatoren für protonenkatalysierte Reaktionen.

### Beispiel 10

#### Kontinuierliche Reinigung von Xylol

Ein Teil des nach dem Waschen des Produkts nach Beispiel 5 anfallenden Filterkuchens wurde bei 110°C getrocknet und vorsichtig zerstoßen. Aus den Bruchstücken wurde die Kornfraktion 0,25 mm bis 0,50 mm herausgesiebt. 5 ml dieser Bruchgranulate wurde in einen 10 ml-Rohrreaktor eingebracht, der über eine HPLC-Pumpe kontinuierlich mit technischem Xylol durchströmt wurde. Der Rohrreaktor wurde durch ein thermostatisierbares Ölbad auf 175°C erhitzt, wobei diese Temperatur während des Versuchs konstant gehalten wurde. Um eine Gasblasenbildung bei dieser Temperatur zu vermeiden, war zwischen dem Reaktor und den ebenfalls installierten Probennahmementilen ein Rückdruckregler installiert, der den Arbeitsdruck im Reaktor konstant auf 30 bar regelte. Über die HPLC-Pumpe wurde nun ein LHSV-Wert (liquid hourly space velocity: Flüssig-Raumgeschwindigkeit) von  $12\text{h}^{-1}$  eingestellt.

Das verwendete technische Xylol besaß einen Bromindex von 580 mg/100 g, bedingt durch ungesättigte aliphatische Verbindungen. An dem granulierten Katalysator wurden diese ungesättigten Verbindungen vermutlich durch eine lewissäure-katalysierte Alkylierungsreaktion derart umgesetzt, daß nach der Behandlung

des Rohmaterials der Bromindex auf Werte kleiner 2 mg/100 g fiel. Im Laufe der Zeit fand eine Deaktivierung des Katalysators statt, die den Bromindex des behandelten Xylols wieder ansteigen ließ. Nach Erreichen eines Bromindexes von 20 mg/100 g wurde nun die Erschöpfung des Katalysators definiert. Die Menge des während dieser Laufzeit umgesetzten Xylols ist ein direktes Maß für die Katalysatoraktivität. Unter Verwendung des granulierten Katalysators nach Beispiel 5 wurde eine Laufzeit von 18 Tagen erzielt, wobei insgesamt 25,86 l Xylol umgesetzt wurden. Im Vergleichstest mit einem kommerziell erhältlichen Katalysator, dem Süd-Chemie Produkt Tonsil® CO 630 G, wurde eine Gesamtlaufzeit von 12 Tagen bei einem Xyloldurchsatz von 17,24 Liter während dieser Zeit erreicht.

Das Beispiel belegt somit eine deutliche Verbesserung der Katalysatoraktivität im Vergleich zum Stand der Technik.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren durch Säureaktivierung von Schichtsilicaten und Modifizierung mit katalytisch wirksamen Metallionen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Säureaktivierung in Anwesenheit der katalytisch wirksamen Metallionen durchführt und die bei der Säureaktivierung entstehende Lösung zusammen mit der die überschüssigen, katalytisch wirksamen Kationen enthaltenden Restlösung abtrennt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Säureaktivierung in Gegenwart von Eisen-, Aluminium- und/oder Cerionen durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Schichtsilicate aus der Gruppe der Smektite, Chlorite, Illite, Vermiculite der Serpentin-Kaolin-Gruppe, sowie der Sepiolith-Palygorskit-Gruppe verwendet, insbesondere Montmorillonit, Beidellit und Nontronit.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Säureaktivierung in Gegenwart der Aluminium- und/oder Eisenionen enthaltenden Ablauge aus einer früheren Säureaktivierung durchführt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die mit den katalytisch wirksamen Metallionen belegten säureaktivierten Schichtsilicate wäscht, trocknet und calciniert.
6. Verwendung der nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 erhältlichen Katalysatoren für protonen- oder lewis-säure-katalysierte Reaktionen, insbesondere zur Umsetzung

von höheren Olefinen mit aromatischen Hydroxyverbindungen und  
Aminen, für Veresterungs- und Dehydratisierungsreaktionen sowie  
für die Reinigung von Aromaten.



### Zusammenfassung

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren durch Säureaktivierung von Schichtsilicaten und Belegung mit katalytisch wirksamen Metallionen. Die Säureaktivierung wird in Gegenwart der katalytisch wirksamen Metallionen durchgeführt und die bei der Säureaktivierung entstehende Lösung zusammen mit der die überschüssigen katalytisch wirksamen Kationen enthaltenden Restlösung abgetrennt. Die Katalysatoren können für protonen- und lewissäure-katalytisierte Reaktionen, insbesondere zur Umsetzung von höheren Olefinen mit aromatischen Hydroxyverbindungen und Aminen, für Veresterungs- und Dehydratisierungsreaktionen sowie für die Reinigung von Aromaten verwendet werden.